

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 25 février 1999 (25.02.99)	
Demande internationale no PCT/EP98/03917	Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-1005
Date du dépôt international (jour/mois/année) 26 juin 1998 (26.06.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 09 juillet 1997 (09.07.97)
Déposant DANIEL, Marc etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

18 janvier 1999 (18.01.99)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Jean-Marie McAdams no de téléphone: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 19/00, C08K 5/31, 5/17, 5/54, C08L 21/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/02601 (43) Date de publication internationale: 21 janvier 1999 (21.01.99)
---	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/03917

(22) Date de dépôt international: 26 juin 1998 (26.06.98)

(30) Données relatives à la priorité:
97/08839 9 juillet 1997 (09.07.97) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMPAG-
NIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN -
MICHELIN & CIE [FR/FR]; 12, cours Sablon, F-63040
Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DANIEL, Marc
[FR/FR]; 4, rue Paul Gauguin, Les Terrasses du Mirondet,
F-63170 Aubière (FR). LABAUZE, Gérard [FR/FR]; 3, rue
du Parc de Montjuzet, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).

(74) Mandataire: HIEBEL, Robert; Michelin & Cie, Service
SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09
(FR).

(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, US, brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.*

(54) Title: VULCANISABLE RUBBER COMPOSITION WITH SULPHUR CONTAINING SILICA

(54) Titre: COMPOSITION DE CAOUTCHOUC VULCANISABLE AU SOUFRE CONTENANT DE LA SILICE

(57) Abstract

The invention concerns a rubber composition vulcanisable in sulphur characterised in that it comprises: a) at least a polymer selected from the group consisting of diene polymers, olefin/diene monomer copolymers and halogenated iso-olefin/para-alkylstyrene copolymers; b) silica as filler; c) at least a sulphured silane enabling the bond between the silica and the polymer; d) at least a substituted guanidine; and in that it has the following characteristics: it comprises at a diene polymer containing at least a terminal amino group of an aliphatic or cycloaliphatic amine which is itself bound at the chain end, the polymer being thus devoid of alkoxysilane group and silanol group; the composition comprises at least a free aliphatic or cycloaliphatic amine. The invention also concerns a tyre and tyre tread comprising such a composition.

(57) Abrégé

Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre caractérisée en ce qu'elle comporte: (a) au moins un polymère choisi dans l'ensemble constitué par les polymères diéniques, les copolymères oléfine/diène monomère et les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogéné; (b) de la silice comme charge; (c) au moins un agent de type silane sulfuré favorisant la liaison entre la silice et le polymère; (d) au moins une guanidine substituée; et en ce qu'elle présente au moins une des caractéristiques suivantes: elle comporte au moins un polymère diénique qui comporte au moins un groupe terminal aminé d'une amine aliphatique ou cycloaliphatique qui lui est lié en extrémité de chaîne, le polymère étant alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol; la composition comporte au moins une amine aliphatique ou cycloaliphatique libre. Bande de roulement de pneumatique et enveloppe de pneumatique comportant une telle composition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 19/00, C08K 5/31, 5/17, 5/54, C08L 21/00	A1	(11) Numér de publication internationale: WO 99/02601 (43) Date de publication internationale: 21 janvier 1999 (21.01.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/03917 (22) Date de dépôt international: 26 juin 1998 (26.06.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/08839 9 juillet 1997 (09.07.97) FR- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMPAG- NIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN – MICHELIN & CIE [FR/FR]; 12, cours Sablon, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DANIEL, Marc [FR/FR]; 4, rue Paul Gauguin, Les Terrasses du Mirondet, F-63170 Aubière (FR). LABAUZE, Gérard [FR/FR]; 3, rue du Parc de Montjuzet, F-63100 Clermont-Ferrand (FR). (74) Mandataire: HIEBEL, Robert; Michelin & Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si des modifications sont</i> <i>reçues.</i>
(54) Title: VULCANISABLE RUBBER COMPOSITION WITH SULPHUR CONTAINING SILICA (54) Titre: COMPOSITION DE CAOUTCHOUC VULCANISABLE AU SOUFRE CONTENANT DE LA SILICE (57) Abstract <p>The invention concerns a rubber composition vulcanisable in sulphur characterised in that it comprises: a) at least a polymer selected from the group consisting of diene polymers, olefin/diene monomer copolymers and halogenated iso-olefin/para-alkylstyrene copolymers; b) silica as filler; c) at least a sulphured silane enabling the bond between the silica and the polymer; d) at least a substituted guanidine; and in that it has the following characteristics: it comprises at a diene polymer containing at least a terminal amino group of an aliphatic or cycloaliphatic amine which is itself bound at the chain end, the polymer being thus devoid of alkoxysilane group and silanol group; the composition comprises at least a free aliphatic or cycloaliphatic amine. The invention also concerns a tyre and tyre tread comprising such a composition.</p> (57) Abrégé <p>Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre caractérisée en ce qu'elle comporte: (a) au moins un polymère choisi dans l'ensemble constitué par les polymères diéniques, les copolymères oléfine/diène monomère et les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogéné; (b) de la silice comme charge; (c) au moins un agent de type silane sulfuré favorisant la liaison entre la silice et le polymère; (d) au moins une guanidine substituée; et en ce qu'elle présente au moins une des caractéristiques suivantes: elle comporte au moins un polymère diénique qui comporte au moins un groupe terminal aminé d'une amine aliphatique ou cycloaliphatique qui lui est lié en extrémité de chaîne, le polymère étant alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol; la composition comporte au moins une amine aliphatique ou cycloaliphatique libre. Bande de roulement de pneumatique et enveloppe de pneumatique comportant une telle composition.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC VULCANISABLE AU SOUFRE CONTENANT DE LA SILICE

La présente invention est relative à des compositions élastomères comportant à titre de charge renforçante de la silice, ces compositions présentant, à l'état vulcanisé, des propriétés hystérétiques améliorées.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en oeuvre sous forme de produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatiques tels que, par exemple, des sous-couches, des gommages de liaison entre caoutchoucs de différentes natures ou de calandrage de renforts métalliques ou textiles, des gommages de flancs ou des bandes de roulement et obtenir des pneumatiques aux propriétés améliorées, ces pneumatiques possédant notamment une résistance au roulement réduite.

Pour atteindre un tel objectif, de nombreuses solutions ont été proposées consistant notamment à modifier la nature des polymères et copolymères diéniques en fin de polymérisation au moyen d'agents de couplage ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. La très grande majorité de ces solutions se sont essentiellement concentrées sur l'utilisation des polymères modifiés avec du noir de carbone comme charge renforçante dans le but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère modifié et le noir de carbone, car l'usage de charges blanches renforçantes, notamment la silice, s'est révélé inapproprié en raison du faible niveau de certaines propriétés de telles compositions et, par voie de conséquence, de certaines propriétés des pneumatiques mettant en oeuvre ces compositions. A titre d'exemples illustratifs de cet art antérieur, on peut citer US-A-4 677 165 qui décrit la réaction de polymères diéniques vivants fonctionnalisés à l'aide d'un dérivé de la benzophénone, pour obtenir des polymères aux propriétés améliorées dans des compositions contenant du noir de carbone à titre de charge renforçante. EP-A-0 451 604 décrit à titre d'agent de fonctionnalisation un composant portant une fonction amine et permettant une interaction améliorée entre le polymère modifié et le noir de carbone. Dans le même but, US-A-4 647 625 décrit la fonctionnalisation d'élastomères par réaction d'un polymère vivant avec de la N-méthyl-pyrrolidone. EP-A-0 590 491 et EP-A-0 593 049 décrivent des polymères portant une fonction amine tertiaire en extrémité de chaîne et permettant également une meilleure interaction avec du noir de carbone.

Quelques solutions ont été également proposées concernant l'utilisation de la silice à titre de charge renforçante dans les compositions destinées à constituer des bandes de roulement de pneumatique. On a proposé dans ce but des polymères fonctionnalisés comportant des fonctions alcoxysilanes en bout de chaîne des polymères, comme décrit dans EP-A-0 299 074 et EP-A-0 447 066. Seuls ces polymères fonctionnalisés ont été décrits dans l'art antérieur comme efficaces pour réduire l'hystérèse et pour améliorer la résistance à l'abrasion, mais la fabrication industrielle de ces polymères pose des problèmes d'évolution de macrostructure lors des étapes de récupération, comme le stripping et le séchage. Pour tenter de résoudre ces problèmes, on a proposé d'utiliser des polymères fonctionnalisés avec des fonctions alcoxysilanes non hydrolysables, comme décrit dans US-A-5 066 721, mais leur efficacité en mélange avec de la silice est réduite. La préparation de polymères diéniques à fonction amine est connue de l'homme de l'art par exemple du brevet US-A-4.894.409 qui décrit la préparation de polymères fonctionnalisés avec des amines aromatiques. Les polymères à fonction amine ne sont pas très efficaces en utilisation avec la silice, comme mentionné dans EP-A-0 661 298.

Cet intérêt pour les compositions renforcées à la silice a été relancé avec la publication de EP-A-0 501 227 qui divulgue une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre obtenue par travail thermo-mécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinylaromatique préparé par polymérisation en solution avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère d'une silice précipitée particulière qui présente un excellent compromis entre plusieurs propriétés contradictoires et qui, pour la première fois, permet la commercialisation de pneumatiques ayant une bande de roulement chargée à la silice possédant l'excellent compromis requis.

La présente invention concerne une nouvelle composition de caoutchouc contenant de la silice, ou un mélange de silice et de noir de carbone, à titre de charge renforçante, cette composition présentant des propriétés de mise en oeuvre à cru satisfaisantes et des propriétés améliorées à l'état vulcanisé notamment une excellente hystérèse et un excellent renforcement.

L'invention concerne aussi les bandes de roulement d'enveloppes de pneumatiques qui comportent au moins une composition conforme à l'invention, ainsi que les bandes de roulement qui sont obtenues par vulcanisation de ces bandes de roulement.

L'invention concerne aussi les enveloppes de pneumatiques comportant au moins une composition conforme à l'invention, ainsi que les enveloppes de pneumatiques qui sont obtenues par vulcanisation de ces enveloppes, au moins une composition conforme à l'invention étant utilisée par exemple dans la bande de roulement.

La composition de caoutchouc vulcanisable au soufre conforme à l'invention est caractérisée en ce qu'elle comporte :

- a) au moins un polymère choisi dans l'ensemble constitué par les polymères diéniques, les copolymères oléfine/diène monomère et les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogénés ;
- b) de la silice comme charge ;
- c) au moins un agent favorisant la liaison entre la silice et le polymère, cet agent ayant la formule (I) :



dans laquelle :

n est un nombre entier de 2 à 8,

R^1 et R^2 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkylènes substitués ou non substitués ayant un total de 1 à 18 atomes de carbone et les groupes arylènes substitués ou non substitués ayant un total de 6 à 12 atomes de carbone,

Z^1 et Z^2 , qui peuvent être identiques ou différents,

représentent chacun un groupe

$$\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ -Si-R^4 \\ | \\ R^5 \end{array}$$

où R^3 , R^4 et R^5 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les groupes phényles, les groupes alcoyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes cycloalcoyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, à la condition qu'au moins un des R^3 , R^4 et R^5 soit un alcoyle ou un cycloalcoyle ;

- d) au moins une guanidine substituée par au moins deux groupes qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis chacun dans l'ensemble constitué par les groupes alcoyles, aryles ou aralcoyles ;

et en ce qu'elle présente au moins une des caractéristiques suivantes :

- elle comporte au moins un polymère diénique qui comporte au moins un groupe terminal aminé d'une amine aliphatique ou cycloaliphatique qui lui est lié en extrémité de chaîne, le polymère étant alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol ;
- la composition comporte au moins une amine aliphatique ou cycloaliphatique libre.

Dans ce qui suit, le terme "polymère" couvre à la fois les homopolymères et les copolymères, le terme "copolymère" couvrant les polymères obtenus chacun à partir de deux, ou plus de deux, monomères; par exemple des terpolymères.

Par polymère diénique on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. A titre de diène conjugué on peut citer notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alcoyle en C₁ à C₅)-1,3-butadiène tels que, par exemple, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, métha-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutyl-styrène, les méthoxy-styrènes, les chloro-styrènes, le vinylmésithylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

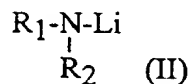
Les copolymères peuvent contenir par exemple entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les polymères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employés.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités-1,2 comprise entre 1 % et 80 %, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et

50 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en liaisons-1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 30 % et 80 %. Dans le cas de copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 50 % en poids, une teneur en butadiène comprise entre 5 et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en unités-1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur en unités trans-1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur en unités-1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur en unités trans-1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %.

Lorsque le polymère diénique comporte un groupe terminal aminé, il est alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol et il peut être un homopolymère ou copolymère obtenu à partir des monomères précités, ce polymère pouvant être obtenu par initiation ou fonctionnalisation.

Dans le cas où le groupe terminal aminé est introduit par initiation, la polymérisation est alors avantageusement réalisée avec un initiateur de type amidure de lithium comme décrit dans la littérature, par exemple dans l'ouvrage de T.C. Cheng, Anionic Polymerization, publié par l'American Chemical Society, Washington, p. 513, 1981 dont le contenu est incorporé ici. Cet amidure de lithium, de formule :



dans laquelle R_1 et R_2 , indépendamment l'un de l'autre, sont chacun un groupe alkyle, ou forment ensemble un cycloalkyle, le nombre d'atomes de carbone de l'ensemble de R_1 et R_2 étant de préférence de 2 à 15.

A titre préférentiel, R_1 et R_2 peuvent être chacun un radical éthyle, butyle, ou former ensemble un radical cycloalkyle ayant de 4 à 6 atomes de carbone.

L'initiateur de formule (II) est le cas échéant préparé en présence d'un agent polaire comme le tétrahydrofurane, par réaction de l'amine $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$ correspondante, par exemple l'hexaméthylèneimine, avec un alkylolithium, par exemple le n-butyllithium.

Dans le cas où le groupe terminal aminé est introduit par une fonctionnalisation à l'issue de la polymérisation, on peut par exemple utiliser les procédés de fonctionnalisation décrits dans EP-A-451 604, EP-A-US 4 647 625, ou dans "Synthesis of polymers with amino end groups. 3. Reactions of anionic living polymers with α -halo- ω -aminoalkanes with a protected amino functionality", Kenji Ueda et al, *Macromolecules*, 1990, 23, pages 939-945.

La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu. On effectue généralement la polymérisation à une température comprise entre 20 °C et 120 °C et de préférence comprise entre 30 °C et 90 °C.

Les copolymères oléfine-diène peuvent être notamment les EPDM (éthylène-propylène-diène monomère), comme les copolymères éthylène-propylène-hexadiène 1-4, les copolymères éthylène-propylène-éthylidène norbornène, les copolymères éthylène-propylène-dicyclopentadiène, les caoutchoucs butyle, en particulier les copolymères isobutylène-isoprène halogéné le cas échéant. Les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrene halogéné peuvent être par exemple les caoutchoucs isobutylène-paraméthylstyrene halogénés commercialisés par la Société Exxon sous la marque EXXPRO.

Les polymères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion, en solution, en masse ou en phase gazeuse.

La composition conforme à l'invention peut comporter un mélange de deux, ou plus, polymères précédemment définis.

L'amine aliphatique ou cycloaliphatique libre peut être une amine primaire, secondaire ou tertiaire. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs les amines suivantes : les butyl, dibutyl, tributylamines, les pentyl, dipentyl, tripentylamines, les hexyl, dihexyl, trihexylamines, les cyclohexyl, dicyclohexyl, tricyclohexylamines, les benzyl, dibenzyl, tribenzylamines, les octyl, dioctyl, trioctylamines, les décyl, didécylamines, les dodécyl, didodécylamines, la pyrrolidine et les alcoylpyrrolidines, la pipéridine et les

alcoylpipéridines, l'hexaméthylèneimine et les alcoylhexaméthylèneimines, ces amines pouvant être utilisées seules ou en mélange entre elles.

De préférence, la teneur en amine libre, ou en mélange d'amines libres, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.

La guanidine substituée peut être, par exemple la triphénylguanidine, la diphenylguanidine, la di-o-tolylguanidine. La composition peut comporter un mélange de deux, ou plus, guanidines substituées.

De préférence la teneur en guanidine substituée, ou en mélange de guanidines substituées, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.

La silice utilisée comme charge peut être toute silice connue de l'homme de l'art présentant une surface BET inférieure ou égale à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, une surface spécifique CTAB inférieure ou égale à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, même si cette amélioration est plus prononcée avec une silice précipitée hautement dispersible. Par silice hautement dispersible on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer celles obtenues selon les procédés décrits dans EP-A-0 157 703 et EP-A-0 520 862 ou la silice Zeosil 1165 MP de la Société Rhône-Poulenc, la silice Perkasil KS 430 de la Société Akzo, la silice Hi-Sil 2000 de la Société PPG, les silices Zeopol 8741 et Zeopol 8745 de la Société Huber. L'effet bénéfique est obtenu conformément à l'invention quel que soit l'état physique sous lequel se présente la silice, c'est-à-dire qu'elle se présente sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes, et quelle que soit la surface spécifique de la silice. On peut bien entendu utiliser des coupages de différentes silices et utiliser d'autres charges blanches, comme la craie, le kaolin, l'alumine.

En association avec la silice, on peut utiliser le cas échéant dans la charge renforçante du noir de carbone, notamment tous les noirs commercialement disponibles ou

conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement.

De préférence la charge est entièrement constituée d'une ou plusieurs silices, ou elle contient au moins 40 % en poids et avantageusement au moins 50 % en poids d'une silice ou d'un mélange de silices.

La charge renforçante, qui peut donc comporter de la silice sans noir de carbone ou à la fois de la silice et du noir de carbone, présente dans la composition un taux de charge qui peut varier par exemple de 30 à 100 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère ou de l'ensemble des polymères.

A titre d'exemples d'agent de formule (I) favorisant la liaison entre la silice, ou l'ensemble des silices, et le polymère diénique, ou l'ensemble des polymères diéniques, on peut citer : les 2,2'-bis(triméthoxysilyléthyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilylpropyl) polysulfures, les 3,3'-bis(triéthoxysilylpropyl)polysulfures, les 2,2'-bis(triéthoxysilylpropyl)polysulfures, les 2,2'-bis(tripropoxysilyléthyl)polysulfures, les 2,2'-bis(tri-sec-butoxysilyléthyl)polysulfures, les 3,3'-bis(tri-t-butoxyéthyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triéthoxysilyléthyltolylène)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilyléthyltolylène)polysulfures, les 3,3'-bis(triisopropoxypropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(trioctoxypropyl)polysulfures, les 2,2'-bis(2'-éthylhexoxysilyléthyl)polysulfures, les 2,2'-bis(diméthoxyéthoxysilyléthyl)polysulfures, les 3,3'-bis(méthoxyéthoxypropoxysilylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(méthoxydiméthylsilylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(cyclohexoxydiméthylsilylpropyl)polysulfures, les 4,4'-bis(triméthoxysilylbutyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilyl-3-méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(tripropoxysilyl-3-méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(diméthoxyméthylsilyl-3-éthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilyl-2-méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(diméthoxyphénylsilyl-2-méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilylcyclohexyl)polysulfures, les 12,12'-bis(triméthoxysilyldodécyl)polysulfures, les 12,12'-bis(triéthoxysilyldodécyl)polysulfures, les 18,18'-bis(triméthoxysilyloctadécyl)polysulfures, les 18,18'-bis(méthoxydiméthylsilyloctadécyl)polysulfures, les 2,2'-bis(triméthoxysilyl-2-méthyléthyl)polysulfures, les 2,2'-bis(triéthoxysilyl-2-méthyléthyl)polysulfures, les 2,2'-bis(tripropoxysilyl-2-méthyléthyl)polysulfures, et les 2,2'-bis(trioctoxysilyl-2-méthyléthyl)polysulfures. Un tel agent de liaison est par exemple celui vendu par la Société Degussa sous la désignation commerciale Si69 dont la

formule moyenne est bis(3-triéthoxysilylpropyl)tétrasilfure. Ces polysulfures peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux.

De préférence, dans l'agent de liaison de formule (I), n est supérieur à 2, ou s'il y a plusieurs tels agents, au moins 80 % de n est supérieur à 2 pour l'ensemble de ces composés.

De préférence, la teneur en agent de formule (I), ou en mélange de tels agents, est d'au moins 4 % en poids par rapport au poids de la silice, ou du mélange de silices, utilisées comme charge.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir les autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des plastifiants, pigments, antioxydants, du soufre, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, un ou des agents de liaison autres que ceux de formule (I) et/ou un ou des agents de recouvrement de la silice tels que des polyols, des alcoxysilanes, en plus de l'agent de formule (I). De préférence, on n'utilise comme agent de liaison avec la silice qu'un ou plusieurs agents de formule (I) ou si d'autres agents de liaison sont présents, le poids du ou des agents de liaison de formule (I) est supérieur à 50 % du poids de l'ensemble des agents de liaison.

L'invention est illustrée plus en détail par les exemples qui suivent et qui ne sauraient constituer une limitation de la portée de l'invention.

Dans les exemples, les propriétés des charges, notamment la silice, et des compositions sont évaluées comme suit :

- Viscosité Mooney : ML(1+4) à 100 °C mesurée selon la norme ASTM D-1646 ; elle est désignée par la suite comme "ML(1+4)100°".
- Modules d'allongement à 300 % (MA 300), 100 % (MA 100) et 10 % (MA 10) : mesures effectuées selon la norme ISO 37.
- Indices de cassage Scott : mesurés à 20 °C (ci-après abrégés en Scott20°), la force de rupture (Fr) est exprimée en MPa et l'allongement à la rupture (Ar) est exprimé en %.

- Pertes hystérétiques : mesurées par rebond à 60 °C, la déformation est de l'ordre de 40 % ; ces pertes sont désignées par la suite comme "PH", la déformation étant abrégée en "déf".
- Propriétés dynamiques en cisaillement, selon la norme ASTM D2231-71 (réapprouvée en 1977) : mesures effectuées en fonction de la déformation à 23 °C et à 10 hertz. La non linéarité, exprimée en MPa, qui est la différence de module de cisaillement entre 0,15 % et 50 % de déformation crête-crête, est désignée par la suite comme "DeltaG*". L'hystérèse est exprimée par la mesure de $\tan \delta$ et G'' à 7 % de déformation.

Dans tous les exemples qui suivent les chiffres concernant les divers composants des compositions sont donnés sous forme de parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère ou de mélange d'élastomères (pce), sauf indication différente, et les teneurs en styrène des polymères sont exprimées en % massiques et les teneurs d'enchaînement vinyliques (1,2) des polymères sont exprimés en % par rapport aux unités butadiéniques incorporées.

Exemple 1

On utilise la formule de base F1 suivante :

SBR	100
Silice (1)	80
Huile aromatique	40
Agent de liaison (2)	6,4
ZnO	2,5
Acide stéarique	1,5
Antioxydant (6PPD)	1,9
Cire ozone C32T	1,5
Soufre	1,1
Sulfénamide (CBS)	2
Diphénylguanidine	1,5

(1) = Silice ZEOSIL 1165 (de la société Rhône-Poulenc)

(2) = Agent de liaison: Si69 de la société Degussa

L'abréviation "SBR" représente un élastomère styrène-butadiène choisi parmi les trois produits suivants, qui sont tous polymérisés en solution (SSBR) :

SSBR A : teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ;

Tg = - 38°C ; ML(1+4)100° = 30 ;

SSBR B : même micro et macrostructure que le SSBR A

(Tg = - 38°C ; ML(1+4)100° = 30) mais initié avec l'hexaméthylèneiminolithium HMINLi (amine tertiaire cycloaliphatique fixée en bout de chaîne du SBR) ;

SSBR C : même micro et macrostructure que le SSBR A

(Tg = - 38°C ; ML(1+4)100° = 30) mais contenant de la dodécylhexaméthylèneimine (DDCHMI) libre introduite juste avant l'étape de stripping, après l'arrêt de la polymérisation.

La synthèse de ces élastomères est réalisée selon un procédé discontinu de la façon suivante.

Préparation du SSBR A

Dans un réacteur de 10 litres contenant 6,4 litres de cyclohexane désaéré on injecte 167 g de styrène, 476 g de butadiène et 1500 ppm de THF. Les impuretés sont neutralisées à l'aide de n-butyllithium puis on ajoute 0,0035 mole de n-BuLi ainsi que 0,0019 mole de tertiobutylate de sodium utilisé comme agent randomisant, la polymérisation est conduite à 55 °C.

A 98 % de conversion, le polymère est stoppé à l'aide de 0,0050 mole de méthanol. La solution de polymère est agitée pendant 15 minutes à 55 °C.

Le polymère est antioxydé par addition de 0,20 gramme pour cent grammes d'élastomère (pce) de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6- tertiobutylphénol) et 0,20 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Le solvant est éliminé par stripping à la vapeur d'eau et le polymère est séché sur outil à cylindres à 100 °C.

La viscosité inhérente du produit est de 1,43 dl/g.

Le pourcentage de styrène (RMN ^1H) est de 26 %, le taux d'enchaînements vinyliques est de 41 %.

Préparation du SSBR B

Le SSBR B est préparé dans des conditions identiques à celles décrites pour le SBR A, à l'exception toutefois de l'initiation qui est réalisée à l'aide de 0,038 mole d'hexaméthylèneimine lithiée, utilisée à la place du n-BuLi.

La viscosité inhérente du polymère est de 1,45 dl/g.

Préparation du SSBR C

Le SSBR C est synthétisé dans des conditions identiques à celles décrites pour le SSBR A à l'exception de la fin de réaction.

30 méq/kg de dodécylhexaméthylèneimine (0,8 pce) sont ajoutés à la solution polymérique après le stoppage au méthanol et avant l'opération de stripping du solvant à la vapeur d'eau.

Avec les élastomères précités on forme les quatre compositions suivantes :

Composition 1 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR A.

Composition 2 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR B.

Composition 3 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR C.

Composition 4 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR A et qui comporte en outre 0,8 pce de dodécylhexaméthylèneimine (DDCHMI) libre.

La composition 1 est une composition témoin, les compositions 2, 3 et 4 étant conformes à l'invention.

Pour effectuer les mélanges conduisant aux compositions, on opère un travail thermomécanique en deux étapes qui durent respectivement 5 et 4 minutes, en utilisant un mélangeur interne à palettes, avec une vitesse moyenne des palettes de 45 tours/min jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160 °C tandis que l'étape de finition est effectuée à 30 °C. Dans le cas de la composition 4, l'addition de l'amine libre (DDCHMI) est réalisée au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

La vulcanisation est effectuée pour toutes les compositions à 150 °C pendant 50 min.

On compare entre-elles les propriétés obtenues tant à l'état non vulcanisé qu'à l'état vulcanisé des compositions 1 à 4.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Compositions	1	2	3	4
	F1	F1	F1	F1+0,8pce amine
	SSBR A	SSBR B	SSBR C	SSBR A
Initiateur	nBuLi	HMINli	nBuLi	nBuLi
Stoppeur	MeOH	MeOH	MeOH+Amine	MeOH
	invention	invention	invention	
Propriétés à l'état non vulcanisé :				
ML(1+4)100°	51	55	54	51
Propriétés à l'état vulcanisé :				
Shore	64,0	58,8	56,5	59,4
MA10	5,10	3,83	3,48	3,95
MA100	1,72	1,71	1,61	1,57
MA300	2,03	2,26	2,19	1,96
MA300/MA100	1,18	1,32	1,36	1,25
Scott20° Fr	18,1	20,9	20,4	19,0
Ar%	520	580	580	570
PH	33,2	25,1	26,1	29,4
(déf = 40%)				
Propriétés dynamiques en déformation (10 Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :				
DeltaG*	4,05	1,09	1,03	1,95
tgδ	0,355	0,216	0,224	0,266
G"	1,230	0,433	0,436	0,690

Le tableau 1 montre que les trois compositions conformes à l'invention 2 à 4 présentent des propriétés d'hystérèse notablement améliorées par rapport à la composition témoin 1, et ceci aussi bien pour une déformation faible (valeurs de $\text{tg}\delta$ et G'') que pour une déformation importante (valeurs de PH), et que ces compositions conformes à l'invention présentent des propriétés de renforcement et de tenue à la rupture notablement meilleures que celles de la composition témoin (valeurs de MA300/MA100 et de Scott20°). Cette amélioration pouvant donc être obtenue avec un polymère non fonctionnalisé (compositions 3 et 4).

On constate en outre que la composition 4, tout en étant meilleure que la composition témoin pour les raisons précitées, présente des propriétés légèrement inférieures à celles des compositions 2 et 3, ce qui montre que l'introduction de l'amine liée au polymère ou parfaitement dispersée dans la matrice élastomérique par ajout en solution avant stripping est plus efficace pour améliorer les propriétés d'hystérèse et de cohésion mécanique.

Exemple 2

On utilise la même formule de base F1 que dans l'exemple 1 et les trois SSBR suivants :

- SSBR D : $T_g = - 38\text{ °C}$; teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ; $\text{ML}(1+4)100^\circ = 70$
- SSBR E : $T_g = - 38\text{ °C}$; teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ; fonctionnalisé à l'aide de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3) ; $\text{ML}(1+4)100^\circ = 60$
- SSBR F : $T_g = - 38\text{ °C}$; teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ; étoilé à l'aide du tétrachlorure d'étain ; $\text{ML}(1+4)100^\circ = 70$
- SSBR G : $T_g = - 38\text{ °C}$; teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ; fonctionnalisé à l'aide de la bis-diéthylaminobenzophénone ; $\text{ML}(1+4)100^\circ = 70$

La synthèse de tous ces élastomères est réalisée selon un procédé continu, de la façon suivante :

Préparation des SSBR D, E et G

Dans un réacteur de 14 litres de capacité utile avec agitateur de type turbine, on introduit en continu du cyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurane aux rapports massiques 100 : 10,00 : 4,30 : 0,3 ainsi qu'une solution de n-butyllithium (SSBR D et G : 460 micromoles de n-BuLi actif pour 100 grammes de monomères, SSBR E : 500 micromoles). Les débits de ces différentes solutions sont calculés pour que le temps de séjour soit de 40 minutes sous forte agitation. La température est maintenue constante à 60 °C. En sortie du réacteur, les conversions mesurées sur des prélèvements sont de 85 % (SSBR D et G) et 88 % (SSBR E). Les trois SBR contiennent 26 % de styrène incorporé (en masse) et une teneur de 41 % en liaisons-1,2 pour la partie butadiénique.

Le SSBR D est stoppé à l'aide de méthanol (rapport MeOH/n-BuLi = 1,5).

Le SSBR E est stoppé par addition de D3 (rapport D3/n-BuLi = 0,40).

Le SSBR G est stoppé par addition de bis-diéthylaminobenzophénone (rapport BDEAB/n-BuLi = 1,5).

Pour les 2 polymères E et G, un temps de contact entre le polymère et l'amine de 40 minutes est assuré à l'aide d'un second réacteur agité et chauffé à 60 °C.

Pour les trois élastomères, on ajoute 0,8 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N-phényl-p-phénylènediamine utilisés comme anti-oxydants. Les polymères sont séparés du solvant par stripping du solvant à la vapeur d'eau puis séchés sur outil à 100 °C pendant 10 minutes. Les viscosités inhérentes (dans le toluène) sont mesurées avant l'opération de stripping.

Le taux de fonction $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$ est déterminé à l'aide d'un dosage RMN du proton.

Le dosage RMN ^1H est effectué sur un échantillon ayant subi trois cycles de dissolution dans le toluène et coagulation dans le méthanol afin d'éliminer toute trace éventuelle d'hexaméthylcyclotrisiloxane résiduel (non lié au polymère). La masse moléculaire du SSBR E est de 175 000 g.mole⁻¹.

Le spectre RMN ^1H du SSBR E fonctionnalisé diméthylsilanol est caractérisé par des massifs à 0,05 ppm et 0,1 ppm correspondant au groupement $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Le taux de motif $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$ est de 4,6 méq/kg soit un taux de chaînes fonctionnalisées de 81 %.

Le taux de motif $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{COH}$ du SSBR G est de 5 méq./kg soit un taux de chaînes fonctionnalisées de 90 %. La masse moléculaire du SSBR G est de $180\,000\text{ g.mole}^{-1}$.

Préparation du SSBR F

Le SSBR F est synthétisé dans des conditions analogues à celles décrites pour les SSBR D et E à l'exception toutefois de la quantité de BuLi utilisée ainsi que du mode de stoppage.

La quantité de n-BuLi actif est de 900 micromoles pour cent grammes de monomères.

A la sortie du réacteur la conversion est de 92 % (viscosité : 1,26 dl/g), le tétrachlorure d'étain est injecté en amont d'un mélangeur statique comportant 24 éléments. Les antioxydants sont ajoutés 5 minutes après l'injection de SnCl_4 . La viscosité après étoilage est de 1,85 dl/g.

On réalise huit compositions référencées 5 à 11 de la façon suivante :

Composition 5 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR D ;

Composition 6 : composition 5 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI ;

Composition 7 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR E ;

Composition 8 : composition 7 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI ;

Composition 9 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR F ;

Composition 10 : composition 9 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI ;

Composition 11 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR G ;

Composition 12 : composition 9 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de BDEAB.

La réalisation des compositions par mélange ainsi que leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. Pour les compositions 6, 8, 10 et 11, l'addition de l'amine a été réalisée au mélangeur interne lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les compositions 5, 7, 9, 11 et 12 sont des compositions témoins, les compositions 6, 8 et 10 étant conformes à l'invention.

Les tests sont opérés dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, les résultats étant donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Compositions	5	6	7	8	9	10	11	12
	F1	F1+amine	F1	F1+amine	F1	F1+amine	F1	F1+amine
DDCHMI		0,8pce		0,8pce		0,8pce		0,8pce
		SSBR D		SSBR E		SSBR F		SSBR G
Stoppeur		MeOH		D3		SnCl4		BDEAB
Propriétés à l'état non vulcanisé :								
ML(1+4)100°	79	76	87	86	43	42	85	80
Propriétés à l'état vulcanisé :								
Shore	63,3	59,0	59,2	58,8	60,8	58,7	62,8	59,7
MA10	5,12	4,05	3,89	3,72	4,53	4,13	5,00	4,10
MA100	1,57	1,43	1,61	1,69	1,54	1,46	1,58	1,48
MA300	1,75	1,73	2,01	2,23	1,74	1,71	1,81	1,81
MA300/MA100	1,11	1,21	1,25	1,32	1,13	1,17	1,14	1,22
Scott20° Fr	21,1	20,9	24,0	25,0	17,6	18,1	21,6	21,8
Ar%	650	680	610	590	600	620	610	640
PH	33,1	29,1	24,6	22,5	37,4	35,6	32,4	28,6
(déf = 40%)								
Propriétés dynamiques en déformation (10 Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :								
DeltaG*	4,81	2,70	1,48	1,18	3,00	2,23	3,43	2,12
tgδ	0,370	0,281	0,249	0,228	0,336	0,305	0,321	0,265
G"	1,430	0,890	0,576	0,488	1,060	0,843	1,150	0,840

Les compositions 6, 8 et 10 conformes à l'invention montrent que l'addition de l'amine libre permet, avec n'importe quel élastomère fonctionnalisé ou étoilé, d'améliorer significativement les hystérèses et le renforcement par rapport aux propriétés obtenues avec les compositions classiques obtenues sans addition d'amine libre et même avec celles comportant un polymère possédant en extrémité de chaîne des fonctions dialkylamine aromatique.

Exemple 3

On utilise les formules de base F2 et F3 suivantes :

Formule F2

SBR	100
Silice (1)	60
Huile aromatique	20
Agent de liaison (2)	4,8
ZnO	2,5
Acide stéarique	1,5
Antioxydant (6PPD)	1,9
Cire ozone C32T	1,5
Soufre	1,1
Sulfénamide (CBS)	2
Diphénylguanidine	1,1

(1) = Silice ZEOSIL 1165 (fabriqué par la société Rhône-Poulenc)

(2) = Agent de liaison : Si69 Dégussa

Formule F3

SBR	100
Silice (1)	40
Noir N234	40
Huile aromatique	40
Agent de liaison (2)	3,2
ZnO	2,5
Acide stéarique	1,5
Antioxydant (6PPD)	1,9
Cire ozone C32T	1,5
Soufre	1,1
Sulfénamide (CBS)	2
Diphénylguanidine	0,8

(1) = Silice ZEOSIL 1165 (de la société Rhône-Poulenc)

(2) = Agent de liaison : Si69 de la société Degussa

A l'aide de ces deux formules de base on réalise des compositions en utilisant les élastomères SSBR A et SSBR B de l'exemple 1.

Ces compositions sont les suivantes :

Composition 11 : formule F2, le SBR étant SSBR A ;

Composition 12 : formule F2, le SBR étant SSBR B ;

Composition 13 : formule F2, le SBR étant SSBR A avec en outre 0,8 pce de DDCHMI ;

Composition 14 : formule F3, le SBR étant SSBR A ;

Composition 15 : formule F3, le SBR étant SSBR B.

Les compositions 11 et 14 sont des compositions témoins, les compositions 12 et 13 et 15 étant conformes à l'invention.

La réalisation des compositions par mélange ainsi que leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. L'addition de l'amine libre pour la composition 13 s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont consignés dans les tableaux 3 et 4.

TABLEAU 3

Compositions	11	12	13
Formule	F2	F2	F2+amine
Amine	0,8pceDDCHMI		
SSBR	SSBR A	SSBR B	SSBR A
Initiateur	nBuLi	HMINLi	nBuLi
Stoppeur	MeOH	MeOH	MeOH
Propriétés à l'état non vulcanisé :			
ML(1+4)100°	64	78	69
Propriétés à l'état vulcanisé :			
Shore	64,2	57,2	55,3
MA10	5,41	3,68	3,38
MA100	1,88	1,72	1,52
MA300	2,20	2,44	2,13
MA300/MA100	1,17	1,42	1,40
Scott20° Fr	22,8	23,5	23,1
Ar%	570	540	570
PH	27,2	18,9	22,8
(déf = 35 %)			
Propriétés dynamiques en déformation (10 Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :			
DeltaG*	3,07	0,39	0,38
tgδ	0,281	0,143	0,148
G"	0,878	0,247	0,252

Le tableau 3 montre, à la vue des propriétés à l'état vulcanisé, que l'addition de la dodécylhexaméthylèneimine libre (composition 13) ou que la présence de l'hexaméthylèneimine en bout de chaîne (composition 12) permet là encore d'améliorer significativement les hystérèses et le renforcement par rapport aux propriétés obtenues avec la composition classique 11 non conforme à l'invention.

TABLEAU 4

Compositions	14	15
Formule	F3	F3
SSBR	SSBR A	SSBR B
Initiatuer	nBuLi	HMINLi
Stoppeur	MeOH	MeOH
Propriétés à l'état non vulcanisé :		
ML(1+4)100°	56	72
Propriétés à l'état vulcanisé :		
Shore	63,4	61,9
MA10	5,22	4,77
MA100	1,62	1,75
MA300	1,72	2,07
MA300/MA100	1,06	1,18
Scott20° Fr	17,8	19,0
Ar%	650	580
PH (déf = 40%)	42,1	35,3
Propriétés dynamiques en déformation (10Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :		
DeltaG*	6,04	3,91
tgδ	0,421	0,365
G"	1,770	1,250

Ce tableau montre que, dans le cas d'une charge à base de noir et de silice en proportion massique 50/50, l'addition d'amine dans la chaîne de l'élastomère améliore les propriétés d'hystérèses et de renforcement par rapport à celles obtenues avec le mélange témoin 14 correspondant dont l'élastomère ne contient pas d'amine.

Exemple 4

Dans cet exemple on utilise les quatre compositions suivantes :

Composition 16 : formule F1 de base dans laquelle le SBR est le SSBR A ;

Composition 17 : composition 16 dans laquelle la DPG est remplacée par 1,9 pce de dodécylhexaméthylèneimine (DDCHMI), soit 7,1 mmoles, la teneur en mmoles de la DDCHMI étant la même que celle de la DPG dans la formule de base F1 (7,1 mmoles, également) ;

Composition 18 : composition 16 dans laquelle la teneur en DPG est de 2,5 pce (soit 11,8 mmoles) au lieu de 1,50 pce (7,1 mmoles) ;

Composition 19 : composition 16, dans laquelle on a ajouté 1,2 pce (4,5 mmoles) de DDCHMI.

Seule la composition 19 est conforme à l'invention, les compositions 16 à 18 étant des compositions témoins.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. L'addition des amines, pour les compositions 17 et 19, s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont consignés dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Compositions	16	17	18	19
Formule	F1	F1	F1	F1
DPG (PCE) (mmol)	1,50 (7,1)	0	2,5 (11,8)	1,5 (7,1)
DDCHMI RAJOUTEE (PCE)	0	1,9 (7,1)	0	1,2 (4,5)
Propriétés à l'état non vulcanisé :				
ML(1+4)100°	51	46	47	54
Propriétés à l'état vulcanisé :				
Shore	64,0	63,3	62,8	60,0
MA10	5,10	5,17	4,32	4,15
MA100	1,72	1,50	1,89	1,65
MA300	2,03	1,57	2,59	2,07
MA300/MA100	1,18	1,05	1,37	1,25
Scott20° Fr	18,1	18,3	20,4	20,8
Ar%	520	670	500	560
PH (déf = 35%)	33,2	38,4	26,2	29,3
Propriétés dynamiques en déformation (10Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :				
DeltaG*	4,05	3,43	2,71	1,64
tgδ	0,355	0,308	0,306	0,254
G"	1,230	1,050	0,872	0,605

Cet exemple montre que la composition la plus efficace pour réduire l'hystérèse aux faibles déformations est la composition où l'on associe à la fois DPG et DDCHMI (composition 19).

Exemple 5

On utilise les quatre compositions suivantes :

Composition 20 : formule F1 de base où le SBR est le SSBR A ;

Composition 21 : composition 20 dans laquelle on a ajouté 0,4 pce (2,2 mmoles) de dicyclohexylamine (DCHA) ;

Composition 22 : composition 20 dans laquelle on a ajouté 0,8 pce (3,8 mmoles) de DCHA ;

Composition 23 : composition 20 dans laquelle on a ajouté 0,8 pce (3 mmoles) de DDCHMI.

La composition 20 est la composition témoin, les compositions 21 à 23 étant conformes à l'invention.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. L'addition des amines, pour les compositions 21, 22 et 23, s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

TABLEAU 6

Compositions	20	21	22	23
Formule	F1	F1	F1	F1
DCHA (pce/mmoles)	0	0,4/2,2	0,8/3,8	
DDCHMI RAJOUTEE (pce/mmmoles)	0	0	0	0,8/3
Propriétés à l'état non vulcanisé :				
ML(1+4)100°	51	51	50	51
Propriétés à l'état vulcanisé :				
Shore	64,0	63,1	61,8	59,4
MA10	5,10	4,78	4,79	3,95
MA100	1,72	1,70	1,72	1,57
MA300	2,03	2,03	2,06	1,96
MA300/MA100	1,18	1,19	1,20	1,25
Scott20° Fr	18,1	19,8	20,3	19,0
Ar%	520	550	560	570
PH (déf = 35%)	33,6	30,5	30,3	29,4
Propriétés dynamiques en déformation (10 Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :				
DeltaG*	4,05	3,42	3,23	1,95
tgδ	0,355	0,327	0,322	0,266
G"	1,230	1,070	1,010	0,690

Cet exemple montre que l' addition d'amines DCHA et DDCHMI permet de réduire par rapport au témoin les hystérèses aux faible et forte déformations. Cependant la DDCHMI (composition 23) présente une efficacité plus importante.

Exemple 6

On utilise les compositions suivantes :

Composition 24 : formule F1 où le SBR est le SSBR A ;

Composition 25 : composition 24 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI ;

Composition 26 : composition 24 où l'on utilise 5,7 pce de Si266 de la société Degussa (bispropyltriéthoxysilane disulfure) au lieu des 6,4 pce de Si69 ;

Composition 27 : composition 26 comportant en outre 0,8 pce de DDCHMI.

Les compositions 25 et 27 sont conformes à l'invention, les compositions 24 et 26 étant des compositions témoins.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. Pour les compositions 25 et 27, l'addition des amines s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont consignés dans le tableau 7.

TABLEAU 7

Compositions	24	25	26	27
Formule	F1	F1	F1	F1
Si69 (pce)	6,4	6,4	0	0
Si266 (pce)	0	0	5,7	5,7
DDCHMI (pce)	0	0,8	0	0,8
Propriétés à l'état non vulcanisé :				
ML(1+4)100°	51	51	49	48
Propriétés à l'état vulcanisé :				
Shore	64,0	59,4	59,0	58,2
MA10	5,10	3,95	4,09	4,01
MA100	1,72	1,57	1,20	1,18
MA300	2,03	1,96	1,19	1,11
MA300/MA100	1,18	1,25	0,99	0,94
Scott20° Fr	18,1	19,0	16,1	15,0
Ar%	520	570	720	750
PH	33,2	29,4	42,8	44,1
(déf = 35%)				
Propriétés dynamiques en déformation (10 Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :				
DeltaG*	4,05	1,95	2,68	2,38
tgδ	0,355	0,266	0,312	0,295
G"	1,230	0,690	0,905	0,818

Cet exemple montre que l'addition de DDCHMI permet une amélioration plus importante de l'hystérèse aux faibles déformations dans le cas d'un agent de liaison conforme à l'invention (Si69 ou Si266) et que l'utilisation de Si69 (comportant quatre atomes de soufre dans la molécule) donne de meilleurs résultats que l'utilisation de Si266 qui ne comporte que deux atomes de soufre dans la molécule en ce qui concerne l'hystérèse à faibles et fortes déformations et le renforcement.

Exemple 7

On utilise les compositions suivantes :

Composition 28 : formule F1 où le SBR est le SSBR A ;

Composition 29 : formule F1 où le SBR est le SSBR B ;

Composition 30 : composition 29 ne contenant que 3,2 pce de Si69 ;

Composition 31 : composition 29 dépourvue d'agent de liaison ;

Composition 32 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR C ;

Composition 33 : composition 32, où la teneur en Si69 n'est que de 3,2 pce ;

Composition 34 : composition 32 dépourvue d'agent de liaison.

Les compositions 29, 30, 32 et 33 sont conformes à l'invention, les compositions 28, 31, 34 étant des compositions témoins.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1.

Les résultats sont donnés dans le tableau 8.

TABLEAU 8

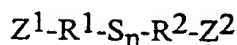
Composition	28	29	30	31	32	33	34
Formule	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F1
Si69 (pce)	6,4	6,4	3,2	0	6,4	3,2	0
SSBR	A	B	B	B	C	C	C
Propriétés à l'état non vulcanisé :							
ML(1+4)100°	51	55	68	147	54	59	132
Propriétés à l'état vulcanisé :							
Shore	64,0	58,8	60,0	66,8	56,5	59,2	65,0
MA10	5,10	3,83	4,64	7,65	3,48	4,33	7,28
MA100	1,72	1,71	1,36	0,94	1,61	1,37	0,78
MA300	2,03	2,26	1,52	0,52	2,19	1,59	0,41
MA300/MA100	1,18	1,32	1,12	0,55	1,36	1,16	0,53
Scott20° Fr	18,1	20,9	18,0	8,0	20,4	18,6	7,1
Ar%	520	580	720	1030	580	680	1020
PH	33,2	25,1	33,5	54,7	26,1	33,7	59,9
(déf = 35%)							
Propriétés dynamiques en déformation (10 Hz / déf 0, 15 % - 50 %) :							
DeltaG*	4,05	1,09	1,74	4,32	1,03	1,77	5,15
tgδ	0,355	0,216	0,242	0,263	0,224	0,252	0,297
G"	1,230	0,433	0,590	1,110	0,436	0,618	1,390

Cet exemple montre que la présence de groupes aminés n'est pas suffisante pour améliorer le compromis de propriétés hystérétiques et de cohésion mécanique, il faut en outre la présence d'un agent de liaison conforme à la formule (I), et de préférence la teneur en agent de liaison ou ensemble d'agents de liaison conformes à cette formule doit être au moins égal à 4 % de la teneur en poids de la silice, ou de l'ensemble des silices dans la composition, ce qui est le cas des compositions 29, 30, 32 et 33, les résultats étant meilleurs pour les compositions 29 et 32 où la teneur en agent de liaison est supérieure à 4 % du poids de silice.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits, à partir desquels on peut envisager d'autres modes de réalisation de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre caractérisée en ce qu'elle comporte :
 - a) au moins un polymère choisi dans l'ensemble constitué par les polymères diéniques, les copolymères oléfine/diène monomère et les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogénés ;
 - b) de la silice comme charge ;
 - c) au moins un agent favorisant la liaison entre la silice et le polymère, cet agent ayant la formule (I) :



dans laquelle :

n est un nombre entier de 2 à 8,

R¹ et R², qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkylènes substitués ou non substitués ayant un total de 1 à 18 atomes de carbone et les groupes arylènes substitués ou non substitués ayant un total de 6 à 12 atomes de carbone,

Z¹ et Z², qui peuvent être identiques ou différents,

représentent chacun un groupe

$$\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ -Si-R^4 \\ | \\ R^5 \end{array}$$

où R³, R⁴ et R⁵, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les groupes phényles, les groupes alcoxyyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes cycloalcoxyyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, à la condition qu'au moins un des R³, R⁴ et R⁵ soit un alcoxyyle ou un cycloalcoxyyle ;

d) au moins une guanidine substituée par au moins deux groupes qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis chacun dans l'ensemble constitué par les groupes alcoyles, aryles ou aralcoyles ;

et en ce qu'elle présente au moins une des caractéristiques suivantes :

- elle comporte au moins un polymère diénique qui comporte au moins un groupe terminal aminé d'une amine aliphatique ou cycloaliphatique qui lui est lié en extrémité de chaîne, le polymère étant alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol ;
 - la composition comporte au moins une amine aliphatique ou cycloaliphatique libre.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge est constituée entièrement de silice, ou elle en contient au moins 40 % en poids et avantageusement au moins 50 % en poids.
 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que dans l'agent de liaison de formule (I), n est supérieur à 2, ou s'il y a plusieurs tels agents, au moins 80 % de n est supérieur à 2 pour l'ensemble de ces composés.
 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la teneur en agent de formule (I), ou en mélange de tels agents, est d'au moins 4 % en poids par rapport au poids de la silice, ou du mélange de silices, utilisés comme charge.
 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la teneur en guanidine, ou en mélange de guanidines, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la teneur en amine libre aliphatique ou cycloaliphatique, ou en mélange d'amines libres aliphatiques ou cycloaliphatiques, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une amine libre aliphatique ou cycloaliphatique dispersée de façon homogène dans la composition.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère est réalisé en solution et en ce que l'amine aliphatique ou cycloaliphatique est introduite dans cette solution après l'arrêt de la polymérisation, avant stripping du solvant.
9. Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique comportant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Bande de roulement obtenue par vulcanisation de la bande de roulement selon la revendication 9.
11. Enveloppe de pneumatique comportant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
12. Enveloppe de pneumatique obtenue par vulcanisation de l'enveloppe de pneumatique selon la revendication 11.

INTERNATIO

SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 98/03917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L19/00 C08K5/31 C08K5/17 C08K5/54 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	EP 0 819 731 A (NIPPON ZEON CO) 21 January 1998 see page 5, line 53; claims 1,5,9 see page 12, line 45	1,9-12
A	& WO 96 30444 A ---	
A	US 4 894 409 A (SHIMADA NOBORU ET AL) 16 January 1990 see column 8, line 34; claims 1,3,13 -----	1,9-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1998

Date of mailing of the international search report

25/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03917

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0819731	A	21-01-1998	WO	9630444 A	03-10-1996
US 4894409	A	16-01-1990	JP	1022940 A	25-01-1989
			JP	7078151 B	23-08-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 98/03917

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08L19/00 C08K5/31 C08K5/17 C08K5/54 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
L	EP 0 819 731 A (NIPPON ZEON CO) 21 janvier 1998 voir page 5, ligne 53; revendications 1,5,9 voir page 12, ligne 45 & WO 96 30444 A	1,9-12
A	---	
A	US 4 894 409 A (SHIMADA NOBORU ET AL) 16 janvier 1990 voir colonne 8, ligne 34; revendications 1,3,13 -----	1,9-12

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Humbeeck, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/EP 98/03917

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0819731 A	21-01-1998	WO 9630444 A	03-10-1996
US 4894409 A	16-01-1990	JP 1022940 A	25-01-1989
		JP 7078151 B	23-08-1995

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-1005	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/EP 98/ 03917	Date du dépôt international (jour/mois/année) 26/06/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 09/07/1997
Déposant COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS ... et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/JP 98/03917

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08L19/00 C08K5/31 C08K5/17 C08K5/54 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
L	EP 0 819 731 A (NIPPON ZEON CO) 21 janvier 1998 voir page 5, ligne 53; revendications 1,5,9 voir page 12, ligne 45 & WO 96 30444 A	1,9-12
A	---	
A	US 4 894 409 A (SHIMADA NOBORU ET AL) 16 janvier 1990 voir colonne 8, ligne 34; revendications 1,3,13 -----	1,9-12

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Humbeeck, F

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/98/03917

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0819731	A	21-01-1998	WO	9630444 A	03-10-1996
US 4894409	A	16-01-1990	JP	1022940 A	25-01-1989
			JP	7078151 B	23-08-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

HIEBEL, Robert
MICHELIN & CIE
Service SGD/LG/PI-LAD
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année)

28. 04. 99

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
P10-1005

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/EP98/03917

Date du dépôt international (jour/mois/année)
26/06/1998

Date de priorité (jour/mois/année)
09/07/1997

Déposant

COMPAGNIE GENERALE DES ETS. MICHELIN ... et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dép. de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bur. international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen
préliminaire international



Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Fonctionnaire autorisé

Le Bolloch, C

Tél. (+49-89) 2399-8091



THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE

Demande internationale n° PCT/EP98/03917

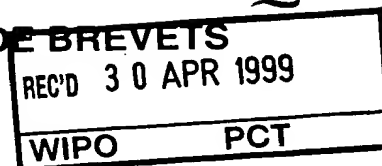
Irrégularités dans la demande internationale

1. *OK* Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans le document D1 et ne cite pas ce document.
2. *OK* Le contenu de la page 18, ligne 2, relatif à la composition 12, ne concorde pas avec le contenu du tableau 2 à la page 19 en ce qui concerne les ingrédients de ladite composition 12.
3. *OK* A la page 6, ligne 3, il apparaît que "EP-A-US 4 647 625" a été mentionné au lieu de "US-A-4 647 625".
4. *OK* A la page 18, ligne 4, il apparaît que les "compositions 6, 8, 10 et 11" sont mentionnées au lieu des "compositions 6, 8, 10 et 12".
5. *OK* La présentation des compositions dans le tableau 3 peut prêter à confusion en ce qui concerne la composition témoin 11 (voir page 21) qui ne comporte **pas** d'amine.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-1005	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP98/03917	Date du dépôt international (jour/mois/année) 26/06/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 09/07/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08L19/00		
Déposant COMPAGNIE GENERALE DES ETS. MICHELIN ... et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☒ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 18/01/1999	Date d'achèvement du présent rapport 28. 04. 99
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé Hollender, C N° de téléphone (+49-89) 2399 8165 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP98/03917

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-31 version initiale

Revendications, N°:

1-12 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-12 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-12 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-12 Non : Revendications

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP98/03917

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VI. Certain documents cités

1. Certains documents publiés (règle 70.10)

et / ou

2. Divulgations non écrites (règle 70.9)

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

D1:WO-A-9630444 (en postulant que la demande européenne correspondante EP-A-0819731 (D1bis) , mentionnée au point VI, représente une traduction fidèle de D1)

D2:US-A-4894409.

L'objet des revendications 1 à 12 de la présente demande est conforme aux dispositions de l'article 33(1-4) PCT par rapport à l'art antérieur cité dont le contenu et l'enseignement sont détaillés ci dessous.

- 1.a Le document D1bis divulgue des compositions de caoutchouc vulcanisables au soufre (voir revendication 1) comprenant:
- 100 parties en poids d'un composant de caoutchouc diénique composé de 10 à 100 % en poids d'un copolymère diénique à fonction amine (A) et 0 à 90 % en poids d'un autre caoutchouc diénique (B) et
 - 10 à 150 parties en poids de silice ayant une surface BET de 50-220 m²/g.
- Les copolymères diéniques à fonction amine (A) du document D1bis sont préparés par polymérisation radicalaire (voir page 4, lignes 20-22) et un agent stoppeur (choisi dans un groupe comprenant notamment des composés à fonction amine; voir page 4, lignes 39-45) est généralement utilisé pour contrôler le taux de conversion de la polymérisation.
- Les compositions selon D1bis peuvent également inclure un agent favorisant la liaison entre la silice et le polymère correspondant à l'ingrédient c) spécifié dans la première revendication de la présente demande (voir page 5, ligne 54).
- En outre, les compositions selon D1bis peuvent également comprendre des accélérateurs de vulcanisation comme ceux du type guanidine, par exemple (voir page 6, ligne 9).
- Dans les exemples du document D1bis, la diethylhydroxylamine est utilisée comme agent stoppeur de la réaction de polymérisation des caoutchoucs

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diéniques (voir page 7, ligne 9) et un agent de liaison (Si69, cf. page 9, ligne 30) identique à celui utilisé dans les exemples de la présente demande est également utilisé.

Par contre, une guanidine au moins di-substituée [requis en tant qu'ingrédient d) dans la composition selon la revendication 1 de la présente demande] n'est mentionnée ni dans les exemples, ni dans le reste du document D1bis.

De plus, le problème à résoudre dans D1 ou D1bis (voir page 2, lignes 40-50) ne concerne pas l'obtention de propriétés hystérétiques améliorées comme c'est le cas dans la présente demande.

- 1.b Le document D2 (auquel il est fait référence dans la présente demande à la page 2, lignes 12 à 14) divulgue des compositions de caoutchouc vulcanisables au soufre comprenant les ingrédients a), b) et d); les polymères diéniques a) qui y sont décrits comportent, de préférence, au moins un groupe terminal aminé (voir colonne 3, lignes 56-58; revendications 1, 3, 13; tableau 5).

Les compositions selon D2 ne comportent pas l'agent de liaison c) et les amines concrètement utilisées dans les exemples sont toutes aromatiques.

De plus, le problème à résoudre dans D2 (voir colonne 1, lignes 5-22) réside dans la recherche d'une alternative permettant d'éviter ou de réduire l'usage d'agents de liaison du type silane [comme, par exemple, ceux qui sont requis en tant qu'ingrédient c) dans la présente demande] dans des compositions de caoutchouc vulcanisables au soufre comprenant de la silice et ne concerne pas l'obtention de propriétés hystérétiques améliorées.

Concernant le point VI

Certains documents cités

Certains documents publiés (règle 70.10)

Demande n° Brevet n°	Date de publication (jour/mois/année)	Date de dépôt (jour/mois/année)	Date de priorité (valablement revendiquée) (jour/mois/année)
EP-A-0819731	21.01.1998	29.03.1996	29.03.1995

Concernant le point VII

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Irrégularités dans la demande internationale

1. Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans le document D1 et ne cite pas ce document.
2. Le contenu de la page 18, ligne 2, relatif à la composition 12, ne concorde pas avec le contenu du tableau 2 à la page 19 en ce qui concerne les ingrédients de ladite composition 12.
3. A la page 6, ligne 3, il apparaît que "EP-A-US 4 647 625" a été mentionné au lieu de "US-A-4 647 625".
4. A la page 18, ligne 4, il apparaît que les "compositions 6, 8, 10 et 11" sont mentionnées au lieu des "compositions 6, 8, 10 et **12**".
5. La présentation des compositions dans le tableau 3 peut prêter à confusion en ce qui concerne la composition témoin 11 (voir page 21) qui ne comporte **pas** d'amine.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

7

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P10-1005	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/03917	International filing date (day/month/year) 26 June 1998 (26.06.1998)	Priority date (day/month/year) 09 July 1997 (09.07.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 19/00, C08K 5/31, 5/17, 5/54, C08L 21/00		
Applicant COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN & CIE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 18 January 1999 (18.01.1999)	Date of completion of this report 28 April 1999 (28.04.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/03917

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-31, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The following documents are referred to herein:

D1: WO-A-96/30444 (assuming that the corresponding European application EP-A-0819731 (D1bis) cited in box VI is an accurate translation of D1)

D2: US-A-4894409

The subject matter of claims 1 to 12 of the present application complies with the provisions of PCT Article 33(1) to (4) over the prior art cited, of which the content and teaching are set forth below.

- 1.a Document D1bis discloses (see claim 1) sulphur-vulcanisable rubber compositions including:
- 100 parts by weight of a diene rubber component consisting of 10-100 wt % of an amine-function diene copolymer (A) and 0-90 wt % of another diene rubber (B), and
 - 10-150 parts by weight of silica with a BET surface area of 50-220 m²/g.
- The amine-function diene copolymers (A) of document D1bis are prepared by free-radical polymerisation (see page 4, lines 20-22) and a stopping agent (selected from a group which particularly includes

THIS PAGE BLANK (USPTO)

amine-function compounds; see page 4, lines 39-45) is generally used to control the polymerisation conversion rate.

The compositions according to Dlbis may also include an agent for promoting bonding between the silica and the polymer corresponding to ingredient (c) specified in claim 1 of the present application (see page 5, line 54). Furthermore, the compositions according to Dlbis may also include vulcanisation accelerators such as guanidine-type accelerators (see page 6, line 9).

In the examples of document Dlbis, diethylhydroxylamine is used as the stopping agent in the diene rubber polymerisation reaction (see page 7, line 9) and a bonding agent (Si69, cf. page 9, line 30) identical to the one used in the examples of the present application is also used. However, an at least di-substituted guanidine [required as ingredient (d) in the composition according to claim 1 of the present application] is not mentioned either in the examples or in any other part of document Dlbis.

Moreover, the problem to be solved in D1 or Dlbis (see page 2, lines 40-50) does not relate to achieving enhanced hysteresis properties, as in the present application.

- 1.b Document D2 (referred to on page 2, lines 12-14 of the present application) discloses sulphur-vulcanisable rubber compositions including ingredients (a), (b) and (d); the diene polymers (a) described in said document preferably comprise at least one amino terminal group (see column 3, lines 56-58; claims 1, 3 and 13; and table 5).

The compositions according to D2 do not comprise

THIS PAGE BLANK (USPTO)

bonding agent (c) and the amines actually used in the examples are all aromatic.

Furthermore, the problem to be solved in D2 (see column 1, lines 5-22) is that of finding an alternative whereby the use of silane-type bonding agents [such as, for example, the ones required as ingredient (c) in the present application] may be avoided or reduced in sulphur-vulcanisable rubber compositions including silica, and does not relate to achieving enhanced hysteresis properties.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/03917

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
EP-A-0819731	21 January 1998 (21.01.1998)	29 March 1996 (29.03.1996)	29 March 1995 (29.03.1995)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to the requirement of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not indicate the relevant prior art disclosed in document D1, and does not cite this document.
2. The wording on page 18, line 2, relating to composition 12, is not consistent with the content of table 2 on page 19 as far as the ingredients of said composition 12 are concerned.
3. It appears that "EP-A-US 4 647 625" should be corrected to "US-A-4 647 625" on page 6, line 3.
4. It appears that the phrase "compositions 6, 8, 10 and 11" should be corrected to "compositions 6, 8, 10 and 12" on page 18, line 4.
5. The presentation of the compositions in table 3 may cause confusion as far as control composition 11 is concerned (see page 21), since this composition does **not** comprise an amine.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION DE LA RÉCEPTION
DE LA DEMANDE D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE
INTERNATIONAL PAR L'ADMINISTRATION
COMPÉTENTE CHARGÉE DE L'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

(règles 59.3.e) et 61.1.b), première phrase, et
instruction administrative 601.a) du PCT)

Destinataire

HIEBEL, R bert
MICHELIN & CIE
Service SGD/LG/PI-LAD
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09
FRANCE

Date d'expédition
(jour/mois/année)

01.02.99

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
P10-1005

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale n°

PCT/EP 98/03917

Date du dépôt international (jour/mois/année)

26/06/1998

Date de priorité (jour/mois/année)

09/07/1997

Déposant

COMPAGNIE GENERALE DES ETS. MICHELIN ... et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international considère la date suivante comme étant la date de réception de la demande d'examen préliminaire international de la demande internationale:

18/01/1999

2. Cette date de réception est



la date effective de réception de la demande d'examen préliminaire international par l'administration (règle 61.1.b)).



la date effective de réception de la demande d'examen préliminaire international pour le compte de l'administration (règle 59.3.e)).



la date à laquelle l'administration a reçu, en réponse à l'invitation à corriger des irrégularités dans la demande d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/404), les corrections à apporter à cette dernière.

3. ☐ **ATTENTION:** Cette date de réception est **POSTÉRIEURE** à l'expiration du délai de 19 mois à compter de la date de priorité. Par conséquent, la ou les élections faites dans la demande d'examen préliminaire international n'ont pas pour effet de différer l'ouverture de la phase nationale à 30 mois (ou plus dans certains offices) à compter de la date de priorité (article 39.1)). Les actes requis pour l'ouverture de la phase nationale doivent donc être accomplis dans un délai de 20 mois (ou plus dans certains offices) à compter de la date de priorité (article 22). Pour plus de précisions, voir le volume II du *Guide du déposant du PCT*.



(Le cas échéant) La présente notification confirme les renseignements donnés par téléphone, par télécopie ou lors d'une entrevue le:

4. Dans le cas visé au paragraphe 3, une copie de la présente notification a été envoyée au Bureau international.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen
préliminaire international



Office Européen des Brevets
D-80298 Munich
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Fonctionnaire autorisé

N. Werner

N° de Téléphone

Nadine Werner

THIS PAGE BLANK (USPTO)

La demande d'examen préliminaire international doit être présentée directement à l'administration chargée de l'examen préliminaire international qui est compétente ou, si plusieurs administrations sont compétentes, à l'une d'entre elles, au choix du déposant. Le déposant peut indiquer le nom complet ou le code à deux lettres de cette administration au dessus de la ligne qui suit :

IPEA/

PCT

CHAPITRE II

DEMANDE D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

selon l'article 31 du Traité de coopération en matière de brevets :

Le soussigné requiert que la demande internationale spécifiée ci-après fasse l'objet d'un examen préliminaire international conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

Administration chargée de l'examen préliminaire international	Date de réception de la demande d'examen préliminaire international
---	---

Cadre n° I IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-1005
Demande internationale n° PCT/EP 98/03917	Date du dépôt international (jour/mois/année) 26/06/1998	Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 09/07/1997
Titre de l'invention COMPOSITION DE CAOUTCHOUC VULCANISABLE AU SOUFRE CONTENANT DE LA SILICE.		
Cadre n° II DEPOSANT(S)		
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) Compagnie Générale des Etablissements MICHELIN - MICHELIN & CIE 12, Cours Sablon F - 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 France		n° de téléphone (33) 4 73 23 76 59 n° de télécopieur (33) 4 73 23 96 96 n° de téléimprimeur
Nationalité (nom de l'Etat) : FR	Domicile (nom de l'Etat) : FR	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) Pour les Etats-Unis seulement : DANIEL, Marc 4, rue Paul Gauguin Les Terrasses du Mirondet F - 63170 AUBIERE France		
Nationalité (nom de l'Etat) : FR	Domicile (nom de l'Etat) : FR	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) Pour les Etats-Unis seulement : LABAUZE, Gérard 3, rue du Parc de Montjuzet F - 63100 CLERMONT-FERRAND France		
Nationalité (nom de l'Etat) : FR	Domicile (nom de l'Etat) : FR	
<input type="checkbox"/> D'autres déposants sont indiqués sur une feuille annexe.		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

La personne indiquée ci-dessous est ☒ mandataire ☐ représentant commun

et ☒ a été désignée à une date antérieure; elle représente aussi le ou les déposants pour l'examen préliminaire international.

☐ est désignée par la présente; toute désignation antérieure de mandataires ou d'un représentant commun est de ce fait révoquée.

☐ est désignée par la présente, spécialement pour la procédure devant l'administration chargée de l'examen préliminaire international, en sus du ou des mandataires ou du représentant commun désignés antérieurement.

n° de téléphone

HIEBEL, Robert
MICHELIN & CIE
Service SGD/LG/PI-LAD
F - 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09
France

(33) 4 73 23 76 59

n° de télécopieur

(33) 4 73 23 86 96

n° de téléimprimeur

☐ Cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a pas été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Le déposant souhaite que l'administration chargée de l'examen préliminaire international*

i) ☒ commence l'examen préliminaire international sur la base de la demande internationale telle qu'elle a été déposée initialement.

ii) ☐ tient compte des modifications, apportées en vertu de l'article 34,

☐ à la description (modifications ci-jointes)

☐ aux revendications (modifications ci-jointes)

☐ aux dessins (modifications ci-jointes)

iii) ☐ tient compte des modifications des revendications déposées auprès du Bureau international en vertu de l'article 19 (copie ci-jointe).

iv) ☐ ne tient pas compte des modifications apportées aux revendications en vertu de l'article 19 et les considère comme écartées.

v) ☐ diffère le commencement de l'examen préliminaire international jusqu'à l'expiration d'un délai de 20 mois à compter de la date de priorité, à moins qu'elle ne reçoive une copie des modifications effectuées en vertu de l'article 19 ou une déclaration du déposant, aux termes de laquelle celui-ci ne souhaite pas effectuer de modifications en vertu de l'article 19 (règle 69.1.d)). *(Ne pas cocher cette case lorsque le délai visé à l'article 19 a expiré.)*

* Lorsque aucune case n'est cochée, l'examen préliminaire international commencera sur la base de la demande internationale telle qu'elle a été déposée initialement ou, si l'administration chargée de l'examen préliminaire international reçoit copie des modifications apportées aux revendications en vertu de l'article 19 ou des modifications apportées à la demande internationale en vertu de l'article 34 avant d'avoir commencé à rédiger une opinion écrite ou le rapport d'examen préliminaire international, sur la base de la demande internationale ainsi modifiée.

☒ Le déposant élit tous les Etats éligibles (*c'est-à-dire tous les Etats qui ont été désignés et qui sont liés par le chapitre II du PCT*) sauf

.....

.....

.....

(Si le déposant ne souhaite pas élire certains Etats éligibles, il doit indiquer ci-dessus le nom ou le code de pays de ces Etats.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Cadre n° VI BORDEREAU

Aux fins de l'examen préliminaire international, les pièces suivantes sont jointes à la demande d'examen préliminaire international :

- | | | |
|---|---|----------|
| 1. modifications selon l'article 34 | | |
| description | : | feuilles |
| revendications | : | feuilles |
| dessins | : | feuilles |
| 2. lettre d'accompagnement des modifications selon l'article 34 | : | feuilles |
| 3. copie des modifications selon l'article 19 | : | feuilles |
| 4. copie de la déclaration selon l'article 19 | : | feuilles |
| 5. autres pièces (<i>préciser</i>) : | : | feuilles |

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

reçu	non reçu
------	----------

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Le ou les éléments cochés ci-après sont aussi joints à la demande d'examen préliminaire international :

- | | |
|--|--|
| 1. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé | 4. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes |
| 2. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général | 5. <input type="checkbox"/> autres éléments (<i>préciser</i>): |
| 3. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature | |

Cadre n° VII SIGNATURE DU DEPOSANT, DU MANDATAIRE OU DU REPRESENTANT COMMUN

A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la demande d'examen préliminaire international, à quel titre l'intéressé signe.



HIEBEL, Robert - Mandataire Agréé 16120

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

- | | |
|--|--|
| 1. Date effective de réception de la DEMANDE D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL : | |
| 2. Date modifiée de réception de la demande d'examen préliminaire international, en cas de CORRECTIONS apportées en vertu de la règle 60.1.b) : | |
| 3. <input type="checkbox"/> La demande d'examen préliminaire international a été reçue PLUS DE 19 mois après la date de priorité et les points 4 et 5 ne sont pas applicables. | <input type="checkbox"/> Le déposant a été informé en conséquence. |
| 4. <input type="checkbox"/> La demande d'examen préliminaire international a été reçue dans le délai de 19 mois à compter de la date de priorité, prorogé en vertu de la règle 80.5. | |
| 5. <input type="checkbox"/> Bien que la demande d'examen préliminaire international ait été reçue plus de 19 mois après la date de priorité, le retard à l'arrivée est EXCUSE en vertu de la règle 82. | |

Réservé au Bureau international

Demande d'examen préliminaire international reçue de l'administration chargée de l'examen préliminaire international le :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

9

Expéditeur : l'OFFICE RECEPTEUR

PCT

Destinataire

Hiebel, Robert
MICHELIN & CIE
Service SGD/LG/PI-LAD
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09
FRANCE

NOTIFICATION DU NUMERO DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE ET DE LA DATE DU DEPOT
INTERNATIONAL

(règle 20.5.c) du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année)

2 8 AUG 1998

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
P10-1005

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale n°
PCT/ EP 98/ 03917

Date du dépôt international (jour/mois/année)
26/06/1998

Date de priorité (jour/mois/année)
09/07/1997

Déposant
MICHELIN - MICHELIN & CIE

Titre de l'invention

1. Il est notifié au déposant que le numéro de demande internationale et la date de dépôt international indiqués plus haut ont été attribués à la demande internationale.
2. Il est également notifié au déposant que l'exemplaire original de la demande internationale a été transmis au Bureau international à la date d'expédition mentionnée plus haut.
3. ☒ Autres observations:

Votre attention est tirée sur le fait que la demande internationale PCT contient 39 pages. ? 35p.
Vous avez payé DEM 800,- - pour 30 pages.
Pour cette raison nous avons demandé notre Département Caisse et Comptabilité à débiter votre compte de dépôt pour DEM 171,- - (9 x DEM 19,- -).

* Le Bureau international surveille la transmission de l'exemplaire original par l'office récepteur et en notifiera la réception au déposant (au moyen du formulaire PCT/IB/301). Au cas où l'exemplaire original ne lui serait pas parvenu à l'expiration d'un délai de 14 mois à compter de la date de priorité, le Bureau international en aviserait le déposant (règle 22.1.c)).

Nom et adresse postale de l'office récepteur



Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

[Signature]
Mrs. H. Fransz

PCT

REQUETE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

PCT/EP 98 / 03 917

Demande internationale n°

26 JUN 1998
Date du dépôt international

(26.06.98)

**OFFICE EUROPEEN DES BREVETS
DEMANDE INTERNATIONALE PCT**

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
(12 caractères au maximum) **P10-1005**

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION COMPOSITION DE CAOUTCHOUC VULCANISABLE AU SOUFRE CONTENANT DE LA SILICE.

Cadre n° II DEPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Compagnie Générale des Etablissements
MICHELIN - MICHELIN & CIE
12, Cours Sablon
F - 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09
France

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone
(33) 4 73 23 76 59

n° de télécopieur
(33) 4 73 23 86 96

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) : **FR**

Domicile (nom de l'Etat) : **FR**

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☒ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

DANIEL, Marc
4, rue Paul Gauguin
Les Terrasses du Mirondet
F - 63170 AUBIERE
France

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée,
ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : **FR**

Domicile (nom de l'Etat) : **FR**

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme: ☒ mandataire ☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

HIEBEL, Robert
MICHELIN & CIE
Service SGD/LG/PI-LAD
F - 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09
France

n° de téléphone
(33) 4 73 23 76 59

n° de télécopieur
(33) 4 73 23 86 96

n° de téléimprimeur

☐ Cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Cadre n° V DESIGNATION D'ETATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

Brevet régional

- ☐ **AP** Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☐ **EA** Brevet eurasiens : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasiens et du PCT
- ☒ **EP** Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☐ **OA** Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albanie | <input type="checkbox"/> LT Lituanie |
| <input type="checkbox"/> AM Arménie | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AT Autriche | <input type="checkbox"/> LV Lettonie |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie | <input type="checkbox"/> MD République de Moldova |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine | <input type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input type="checkbox"/> BB Barbade | |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarie | <input type="checkbox"/> MN Mongolie |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Bélarus | <input type="checkbox"/> MX Mexique |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> NO Norvège |
| <input type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine | <input type="checkbox"/> PL Pologne |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ République tchèque | <input type="checkbox"/> RO Roumanie |
| <input type="checkbox"/> DE Allemagne | <input type="checkbox"/> RU Fédération de Russie |
| <input type="checkbox"/> DK Danemark | <input type="checkbox"/> SD Soudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estonie | <input type="checkbox"/> SE Suède |
| <input type="checkbox"/> ES Espagne | <input type="checkbox"/> SG Singapour |
| <input type="checkbox"/> FI Finlande | <input type="checkbox"/> SI Slovénie |
| <input type="checkbox"/> GB Royaume-Uni | <input type="checkbox"/> SK Slovaquie |
| <input type="checkbox"/> GE Géorgie | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TJ Tadjikistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambie | <input type="checkbox"/> TM Turkménistan |
| <input type="checkbox"/> GW Guinée-Bissau | <input type="checkbox"/> TR Turquie |
| <input type="checkbox"/> HU Hongrie | <input type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago |
| <input type="checkbox"/> ID Indonésie | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IL Israël | <input type="checkbox"/> UG Ouganda |
| <input type="checkbox"/> IS Islande | <input checked="" type="checkbox"/> US Etats-Unis d'Amérique |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon | |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan |
| <input type="checkbox"/> KG Kirghizistan | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée | <input type="checkbox"/> YU Yougoslavie |
| | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Libéria | |
| <input type="checkbox"/> LS Lesotho | |

Cases réservées pour la désignation (aux fins d'un brevet national) d'Etats qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

- ☐
- ☐
- ☐

Outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, sauf la désignation de

Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

Feuille n° 2.....

Suite du cadre n° III AUTRES DEPOSANTS OU (AUTRES) INVENTEURS

Si aucun des sous-cadres suivants ne sont utilisés, la présente feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

LABAUZE, Gérard
3, rue du Parc de Montjuzet
F - 63100 CLERMONT-FERRAND
France

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FR

Domicile (nom de l'Etat) : FR

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :


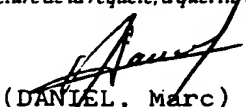
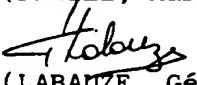
- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les Etats désignés☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.

Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITE			D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire <input type="checkbox"/>
La priorité de la ou des demandes antérieures suivantes est revendiquée :			
Pays (dans lequel ou pour lequel la demande a été déposée)	Date de dépôt (jour/mois/année)	Demande n°	Office de dépôt (seulement s'il s'agit d'une demande régionale ou internationale)
(1) FR	09 juillet 1997 (09/07/97)	97/08839	
(2)			
(3)			
<p>Cocher la case ci-dessous si la copie certifiée conforme de la demande antérieure doit être délivrée par l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur (une taxe peut être exigée) :</p> <p><input type="checkbox"/> L'office récepteur est prié de préparer, et de transmettre au Bureau international, une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures indiquées ci-dessus au(x) point(s) : _____</p>			
Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE			
<p>Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) : <u>ISA / EP</u></p> <p>Recherche antérieure Remplir si une recherche (internationale, de type international ou autre) a déjà été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette administration et si cette administration est maintenant priée de fonder la recherche internationale, dans la mesure du possible, sur les résultats de cette recherche antérieure. Pour permettre d'identifier cette recherche ou cette demande de recherche, donner les renseignements demandés ci-après pour la demande de brevet pertinente (ou sa traduction) ou pour la demande de recherche :</p> <p>Pays (ou office régional) : FR Date (jour/mois/année) : 09/07/97 Numéro : 97/08839</p>			
Cadre n° VIII BORDEREAU			
<p>La présente demande internationale comprend le nombre de feuilles suivant :</p> <p>1. requête : 4 feuilles</p> <p>2. description : 31 feuilles</p> <p>3. revendications : 3 feuilles</p> <p>4. abrégé : 1 feuille</p> <p>5. dessins : _____ feuilles</p> <p style="text-align: right;">Total : 39 feuilles</p>		<p>Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale :</p> <p>1. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé 5. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes</p> <p>2. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général 6. <input type="checkbox"/> indications séparées concernant des micro-organismes déposés</p> <p>3. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature 7. <input type="checkbox"/> listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés (disquette)</p> <p>4. <input checked="" type="checkbox"/> document(s) de priorité (indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s)) : 8. <input checked="" type="checkbox"/> autres éléments Photocopie (préciser): Rapport Recherche demande FR 97/08839</p>	
La figure n° _____ des dessins (le cas échéant) est proposée pour publication avec l'abrégé.			
Cadre n° IX SIGNATURE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE			
<p>A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>Pour Compagnie Générale des Etablissements MICHELIN - MICHELIN & CIE (MONOD, Jean-Yves - Chef du Service Propriété Intellectuelle)</p> <p></p> </div> <div style="width: 45%;"> <p> (DANIEL, Marc)</p> <p> (LABAUZE, Gérard)</p> </div> </div>			

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale : 26 JUN 1998 (26.06.98)	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus : <input type="checkbox"/> n n reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale indiquée par le déposant : <u>ISA /</u>	6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche

Réservé au Bureau international
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

HIEBEL, Robert
Michelin & Cie
Service SGD/LG/PI-LAD
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 09 septembre 1998 (09.09.98)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-1005	
Demande internationale no PCT/EP98/03917	
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	
Date du dépôt international (jour/mois/année) 26 juin 1998 (26.06.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 09 juillet 1997 (09.07.97)
Déposant COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN & CIE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du u des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de dr ite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'av ir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
09 juil 1997 (09.07.97)	97/08839	FR	01 sept 1998 (01.09.98)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: I. Britel no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)